

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公開

## 公開特許公報

昭53—45375

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 J 7/10

識別記号

⑥日本分類  
25(5) K 122

庁内整理番号  
6365—47

④公開 昭和53年(1978)4月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④フッ化オレフィン重合体成形物の表面親水化  
方法

②特 願 昭51—119715

②出 願 昭51(1976)10月4日

⑦発 明 者 田畑晴夫  
茨木市下穂積1丁目1番2号日  
東電気工業株式会社内  
同 森内孝彦

茨木市下穂積1丁目1番2号  
日東電気工業株式会社内

⑦発 明 者 山本英

茨木市下穂積1丁目1番2号  
日東電気工業株式会社内

⑦出 願 人 日東電気工業株式会社  
茨木市下穂積1丁目1番2号

⑦代 理 人 弁理士 清水実

### 明 細 書

1. 発明の名称 フッ化オレフィン重合体成形物の表面親水化方法

2. 特許請求の範囲

(1) フッ化オレフィン重合体成形物を、雰囲気ガスとしてアンモニアガスを用い、雰囲気圧0.0005～0.5 Torrの条件下でスパッタエッチングすることを特徴とするフッ化オレフィン重合体成形物の表面親水化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はフッ化オレフィン重合体成形物の表面親水化方法に関するものである。

フッ化オレフィン重合体成形物は、電気的特性、耐熱性、耐薬品性等に著しく秀れてはいるが、表面が不活性であるため、接着剤、塗料、インク等の付着性が悪く、かかる面からの用途の制約が避けられない。特に、フッ化オレフィン重合体成形物表面の撥水性のため、水溶性或いは水分散エマルジョンタイプの接着剤、塗料、インク等に対しては、その塗着すら困難である。

プラスチック成形物の表面に接着性を賦与する手段としては、物理的な表面粗化やグロー放電処理が知られているが、これらの手段は、フッ化オレフィン重合体成形物に対しては殆ど効果が無い。

このため、フッ化オレフィン重合体成形物の表面処理には、金属ナトリウムの如きアルカリ金属をナフタリンとテトラヒドロフランとの混合液或いは液体アンモニアに溶解した溶液に、フッ化オレフィン重合体成形物を浸漬させる方法が用いられているが、この方法では、アルカリ金属を用いるために処理中での火災の誘発が懸念される、使用済みの処理液の取扱いがやつかいである、処理面が紫外線や高温に曝されると、処理効果の大巾な低下が余儀なくされる等の不具合がある。

かかる現状に鑑み、本発明者等は鋭意研究した結果、フッ化オレフィン重合体成形物をアンモニアガスの雰囲気下で、かつ雰囲気圧0.0005～0.5 Torrの条件下でスパッタエッチング処理す

れば、化学薬品処理の場合の難点なく、上記成形物の表面を顕著に活性化、親水化し得ることを見出し、本発明を提案するに至つた。

本発明により処理されるフッ化オレフィン重合体成形物としては、4 弗化エチレン、3 弗化エチレン、6 弗化プロピレン等のフッ素系モノマーの重合体、或いはこれらモノマーとオレフィン類との共重合体を挙げることができ、特に、ポリテトラフルオロエチレンの成形物が効果的に処理され得る。

アンモニアガスとしては、純アンモニアガスの他、アンモニアガスと他の不活性ガスとの混合気体も使用でき、この混合比は、スパッタエッチング処理時の放電電力や処理時間に応じて定められる。

スパッタエッチング処理時の雰囲気圧は上記の通り、0.0005～0.5 Torr であり、電極間距離は、 $1/\sqrt{P}$  ( $P$  は圧力 Torr である) に比例して定められる。雰囲気圧を 0.0005～0.5 Torr に限定する理由は、0.0005 Torr 以下ではスバ

ッタエッチング時の放電持続性が損われ、0.5 Torr 以上ではエッチング速度が著しく低下すると共に放電が不安定となるためである。

他のスパッタエッチング条件として、周波数は数百 KHz～数十 MHz であり、通常は工業用割当周波数である 13.56 MHz が用いられる。放電電力は 0.1～10 Watt/cm<sup>2</sup> である。処理時間については、放電電力が小となる程長くする必要があり、実用的には放電電力を大として処理時間を短縮することが好ましい。

本発明において、スパッタエッチング装置としては、例えば、第 1 図に示す如きものが用いられる。

第 1 図において、1 は減圧容器 2 内の気体を排気するための真空ポンプ (図示せず) に接続する排気管、3 は雰囲気ガスを減圧容器 2 内に導入するためのバルブ、4 はフッ化オレフィン重合体シート 5 をスパッタエッチングするための電極であり、リード線により外部のマッチングボックス 6 (インピーダンス整合器) に接続

されている。7 は高周波電源、8 は電極 4 のシールド用電極である。9 は対向電極であり、高周波電源 7 のアース側に接続されている。

本発明においては、フッ化オレフィン重合体のシート状物を連続的に表面処理することもでき、この場合は、第 2 図に示すように、減圧容器 2 内にシート巻取り駆動装置が設置される。第 2 図において、5 1 はフッ化オレフィン重合体シート、1 0 は供給ロール、1 1 は巻取りロールである。

本発明により処理されたフッ化オレフィン重合体成形物表面の活性度は、Zisman により定義された臨界表面張力 ( $\gamma_c$ ) で評価でき、表面活性度が高い程、( $\gamma_c$ ) は大となる。この表面活性度は、雰囲気ガス中のアンモニアガスの分圧により変化し、この分圧を大とする程、大となる。

本発明により、フッ化オレフィン重合体成形物表面を処理すると、物理的には、表面が微細な針状凹凸に形成され、この凹凸によつても、表面が良接着性に改善される。この凹凸度は、

処理時間と処理電力との積の増大によつて、促される。上記の表面活性度 ( $\gamma_c$ ) は、雰囲気ガス中のアンモニアガス量の増加に伴つて増大され、アンモニアガス量を 90% 以上にすれば、処理表面を完全に水で濡らし得る状態にできる。

次に本発明の実施例について説明する。

#### 実施例 1

厚み 0.2 mm の切削ポリテトラフルオロエチレン (以下 PTFE と称す) シートを第 1 図に示す如き装置にセットし (電極間距離 110 mm)、真空ポンプにより容器内を  $1 \times 10^{-5}$  Torr 以下にした後、アンモニアガスをバルブより導入して、雰囲気圧を  $5 \times 10^{-5}$  Torr に保持した。

次に、13.56 MHz の高周波電圧を印加し、放電電力 4.0 Watt/cm<sup>2</sup> のもとで、2.5 秒間スパッタエッチング処理し、電源遮断後、容器内にバルブより空気を入れて常圧に戻し、片面処理シートを得た。

得られた処理シートの処理面の状態は、第 3 図の写真 (倍率 4000 倍) に示す通りである。

上記のように処理されたPTFEシートを水に浸漬したところ、処理面は完全に水に濡れたが、非処理面は撥水性であつた。処理面の水に対する接触角を測定したところ $10^{\circ}$ であり、濡れ指数標準液(和光純薬(株)製)で処理面の臨界面張力( $\gamma_c$ )を求めたところ $54 \text{ dyne/cm}$ 以上であつた。これに対し、未処理のPTFEシートの( $\gamma_c$ )は $31 \text{ dyne/cm}$ 以下であつた。

また、巾 $19 \text{ mm}$ のポリエチレンテレフタレート支持体とする感圧性接着テープ(日東電気工業社製N031B)に、上記の片面処理シートを処理面において貼り付け、 $300 \text{ mm/min}$ の速度で $180^{\circ}$ ピーリングテストを行つたところ、接着剤が膜集破壊を呈し、その剥離力は $2500 \text{ g}$ であつた。これに対し、未処理のPTFEシートにつき、同様のピーリングテストを行つたところ、剥離力は $78 \text{ g}$ であつた。

$180^{\circ}$ ピーリングテストは、第4図に示すごとく、試料Aを矢印方向に引張試験機(東洋ボールデング社製テンシロンUTM-4-100)で引

張ることにより行つた。第4図中、A'は試料A(片面処理シート)の処理面、Bはポリエチレンテレフタレート支持体、Cは感圧性接着剤である。

#### 実施例2～9

厚み、第1表に示す各PTFEシートを、第1表に示すそれぞれの条件でスパッタエッチング処理した。

第1表

実施例	シート		雰囲気条件		放電電力 ( $\text{W/cm}^2$ )	電極間 距離(mm)	処理時 間(秒)
	種類	厚み(mm)	ガス	圧力(Torr)			
2	PTFE	0.2	総て アンモニア	$5 \times 10^{-2}$	0.5	110	80
3	"	"	"	"	"	"	160
4	"	0.1	"	$1 \times 10^{-1}$	2.5	"	20
5	"	"	"	$5 \times 10^{-5}$	"	40	30
6	"	"	アンモニア: 窒素=1:1	"	"	"	"
7	"	"	アンモニア: 窒素=3:1	"	"	"	"
8	"	"	アンモニア: 窒素=1:1	$5 \times 10^{-2}$	"	"	"
9	"	"	総て アンモニア	"	"	110	"

実施例2～9により得られた表面処理シートの諸特性を実施例1と同様に測定したところ、第2表の通りであつた。

第2表

実施例	水に対する 接触角( $^{\circ}$ )	臨界面張力 $\gamma_c(\text{dyne/cm})$	$180^{\circ}$ ピーリングテ スト( $\text{g}/19\text{mm}(1)$ )	処理表面の 外観
2	10	54以上	1700	褐色
3	10	54以上	2500以上	"
4	10	54以上	2120	"
5	30	54以上	2010	"
6	70	45	1750	未処理面 と変らず
7	50	51	1940	"
8	60	53	1800	"
9	15	42	2500以上	"

第2表中、実施例3並びに9の $180^{\circ}$ ピーリングテストにおいては、感圧性粘着テープの粘着剤が膜集破壊した。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図並びに第2図は本発明において使用されるスパッタエッチング装置を示す説明図、第3図は本発明により処理されたフッ化オレフィン重合体シートの $180^{\circ}$ ピーリングテストを示す説明図、第4図は本発明により処理されたフッ化オレフィン重合体シートの処理面を示す顕微鏡写真である。

図において、4並びに9は電極、5並びに51はフッ化オレフィン重合体シートである。

代理人 弁理士 清水 実

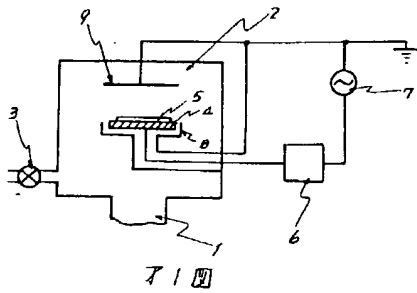


図1

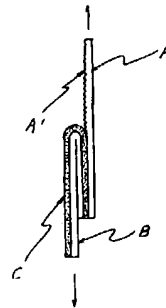


図3

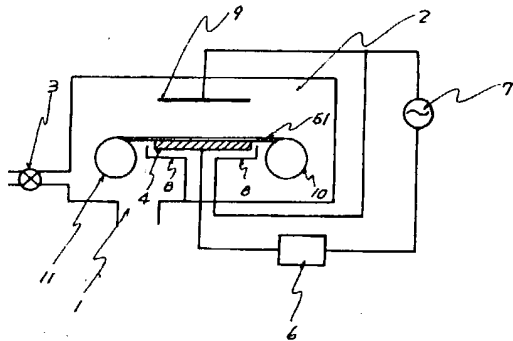


図2

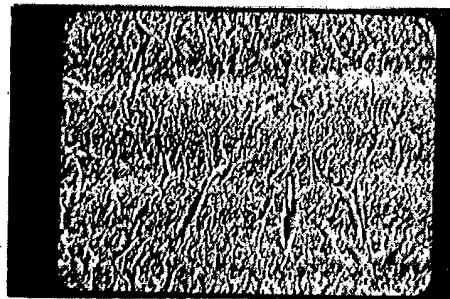


図4

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hydrophilic fluoroolefin polymer prodn. esp. PTFE - by  
sputter-etching the surface of polymer moulding in  
ammonia atmos.

PATENT-ASSIGNEE: NITTO ELECTRIC IND CO[INTL]

PRIORITY-DATA: 1976JP-0119715 (October 4, 1976)

*Tabata et al*

PATENT-FAMILY:	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
PUB-NO			
MAIN-IPC			
JP 53045375 A	April 24, 1978	N/A	000 N/A
<del>JP 63021928 B</del>	May 4, 1983	N/A	000 N/A

INT-CL (IPC): C08J007/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53045375A

BASIC-ABSTRACT:

The hydrophilic property is imparted to the surface of olefin fluoride polymer mouldings by spatter-etching the polymer moulding in an atmos. of ammonia gas under 0.0005-0.5 Torr.

The polymers include, e.g. polymers of ethylene tetra fluoride, ethylene trifluoride, propylene hexafluoride and copolymers of the fluorine monomers and olefins, and is esp. polytetrafluoroethylene. Spatter-etching conditions are frequency-several hundred KHz-several ten MHz, usually 13.56 MHz, electricity

~~21-10 watt/cm2~~

-21-10 watt/cm2

L3: Entry 3 of 3

File: JPAB

Apr 24, 1978

PUB-NO: JP353045375A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 53045375 A

TITLE: METHOD OF HYDROPHILIZATION OF SURFACE OF FORMED PRODUCT OF FLUORINATED  
OLEFINE POLYMER

PUBN-DATE: April 24, 1978

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TABATA HARUO

MORIUCHI TAKAHIKO

YAMAMOTO SUGURU

COUNTRY

US-CL-CURRENT: 204/192.36; 427/444, 428/421